

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-030865

(43)Date of publication of application : 02.02.1999

(51)Int.Cl.

G03F 7/039

G03F 7/004

H01L 21/027

(21)Application number : 09-201014

(71)Applicant : JSR CORP

(22)Date of filing : 11.07.1997

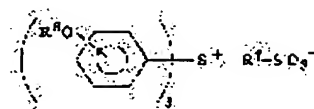
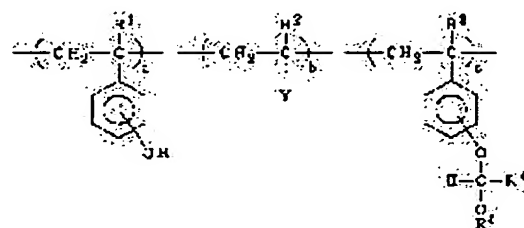
(72)Inventor : TANABE TAKAYOSHI  
OTA YOSHIHISA  
KOBAYASHI HIDEKAZU  
IWANAGA SHINICHIRO

## (54) RADIATION-SENSITIVE RESIN COMPOSITION

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a resin compsn. which can be used for various solvents for a resist and which especially shows extremely excellent sensitivity and excellent resolution, pattern profile and scum by incorporating a specified copolymer and a specified radiation-sensitive acid producing agent.

SOLUTION: This compsn. contains a copolymer expressed by formula I and one kind of radiation-sensitive acid producing agent expressed by formula II or the like. In formula I, R1, R2 and R3 are independently hydrogen atoms or methyl groups, R4 is 1 to 6C alkyl group or phenyl group, R5 is 1 to 10C alkyl group, 6 to 10C aryl group, etc., Y is 6 to 20C aryl group, etc., a, b, c represent proportions of the respective repeating units satisfying  $a>0$ ,  $b>0$ ,  $c>0$  and  $a+b+c=1$ . In formula II, R6 is 1 to 6C alkyl group or phenyl group and three of R6 may be same or different, R7 is 1 to 10C alkyl group, 1 to 10C perfluoroalkyl group, etc.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.09.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-30865

(43) 公開日 平成11年(1999) 2月2日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>

G03F 7/039

7/004

H01L 21/027

識別記号

601

503

F I

G03F 7/039

7/004

H01L 21/30

601

503

502

A

R

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全14頁)

(21) 出願番号 特願平9-201014

(22) 出願日 平成9年(1997) 7月11日

(71) 出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72) 発明者 田辺 隆喜

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合

成ゴム株式会社内

(72) 発明者 大田 芳久

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合

成ゴム株式会社内

(72) 発明者 小林 英一

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合

成ゴム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 福沢 俊明

最終頁に続く

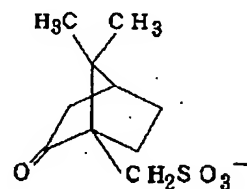
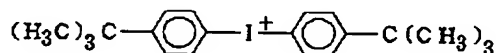
(54) 【発明の名称】 感放射線性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 各種のレジスト用溶剤を使用でき、特に高感度で、かつ解像度、パターン形状、スカム等にも優れた化学増幅型ポジ型レジストとして有用な感放射線性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 感放射線性樹脂組成物は、(A) p-ヒドロキシスチレン/p-エトキシエトキシスチレン/スチレン共重合体で代表される共重合体、および (B) トリ(p-メトキシフェニル)スルフォニウムトリフルオロメタンスルフォネート、4-ヒドロキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルフォネート、1,1-ビス(フェニルフルフォニル)シクロヘキサンあるいは

【化1】



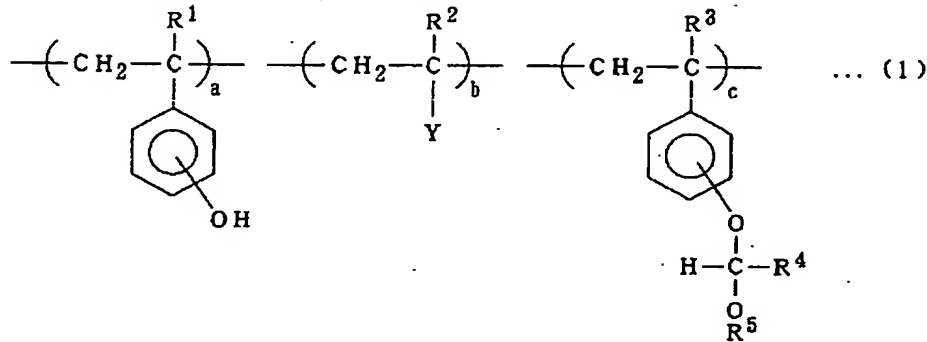
で代表される感放射線性酸発生剤を含有する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 下記式(1)で表される共重合体と、(B) 下記式(2)、式(3)、式(4)または式

(5)で表される感放射線性酸発生剤の少なくとも1種とを含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

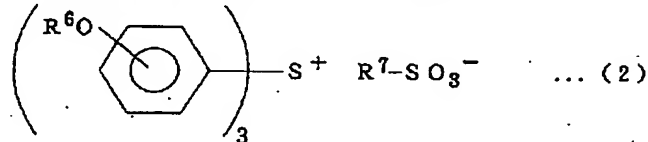
【化1】



【式(1)において、 $R^1$ 、 $R^2$  および  $R^3$  は相互に独立に水素原子またはメチル基を示し、 $R^1$  は炭素数1～6のアルキル基またはフェニル基を示し、 $R^2$  は炭素数1～10のアルキル基もしくは炭素数6～10のアリール基を示すか、または  $R^1$  と  $R^2$  とが結合して5～7員環の環状構造を形成しており、 $Y$  は炭素数6～20のア

リール基または  $\text{---C(=O)OZ}$  基(但し、 $Z$  は炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～10のアリール基または炭素数7～10のアラルキル基を示す。)を示し、 $a$ 、 $b$  および  $c$  は各繰返し単位の存在比率を示し、 $a > 0$ 、 $b > 0$ 、 $c > 0$  で、 $a + b + c = 1$  である。]

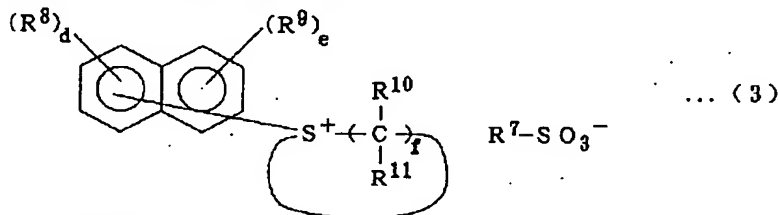
【化2】



【式(2)において、 $R^6$  は炭素数1～6のアルキル基またはフェニル基を示し、3個の  $R^6$  は相互に同一でも異なってもよく、 $R^7$  は炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のパーフルオロアルキル基、炭素数6～

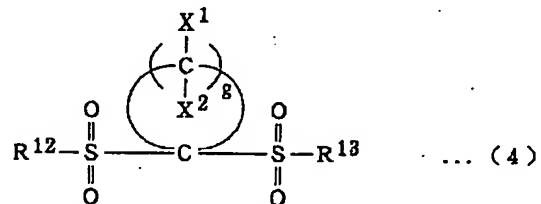
10のアリール基、炭素数7～10のアラルキル基または炭素数4～12の脂環式骨格を有する基を示す。)

【化3】



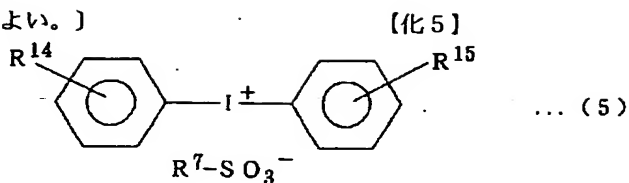
【式(3)において、 $R^7$  は炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のパーフルオロアルキル基、炭素数6～10のアリール基、炭素数7～10のアラルキル基または炭素数4～12の脂環式骨格を有する基を示し、 $R^8$  および  $R^9$  は相互に独立に水酸基または炭素数1～6のアルコキシ基を示し、 $R^{10}$  および  $R^{11}$  は相互に独立に水素原子または炭素数1～4のアルキル基を示し、 $d$  は0～4の整数、 $e$  は0～3の整数、 $f$  は4～7の整数であり、複数存在する  $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$  あるいは  $R^{11}$  はそれぞれ相互に同一でも異なってもよい。]

【化4】



【式(4)において、 $R^{12}$  および  $R^{13}$  は相互に独立に炭素数1～10の1価の非環式炭化水素基、炭素数3～10のシクロアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基またはヘテロ原子を有する炭素数1～10の1価の他の有機基を示し、 $X^1$  および  $X^2$  は相互に独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～10のアリール基または炭素数7～10のアラルキル基を示し、 $g$  は2～10の整数であり、複数存在する  $X^1$  および  $X^2$  はそれぞ

れ相互に同一でも異なってもよい。]



〔式(5)において、 $\text{R}^7$  は炭素数1~10のアルキル基、炭素数1~10のパーフルオロアルキル基、炭素数6~10のアリール基、炭素数7~10のアラルキル基または炭素数4~12の脂環式骨格を有する基を示し、 $\text{R}^{14}$  および  $\text{R}^{15}$  は相互に独立に炭素数1~6のアルキル基を示す。〕

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、特定の共重合体と特定の感放射線性酸発生剤とを含有し、エキシマレーザー等の遠紫外線を含む各種の放射線を用いる微細加工に有用な化学増幅型ポジ型レジストとして有用な感放射線性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 集積回路素子の製造に代表される微細加工の分野においては、より高い集積度を得るために、リソグラフィにおける加工サイズの微細化が進んでおり、近年では、0.5  $\mu\text{m}$  以下の微細加工を再現性よく行なうことの可能な技術が必要とされている。そのため、微細加工に用いられるレジストにおいても0.5  $\mu\text{m}$  以下のパターンを精度よく形成することが必要であるが、従来の可視光線（波長800~400 nm）または近紫外線（波長400~300 nm）を用いる方法では、0.5  $\mu\text{m}$  以下の微細パターンを高精度に形成することは極めて困難である。そこで、より短波長（波長300 nm以下）の放射線の利用が鋭意検討されている。このような短波長の放射線としては、例えば、水銀灯の輝線スペクトル（波長254 nm）、KrFエキシマレーザー（波長248 nm）あるいはArFエキシマレーザー（波長193 nm）等に代表される遠紫外線、シンクロトロン放射線等のX線、電子線等の荷電粒子線等を挙げることができるが、これらのうち特にエキシマレーザーを使用するリソグラフィが、その高出力、高効率特性等の理由から注目されている。このため、リソグラフィに用いられるレジストに関しても、エキシマレーザーにより、0.5  $\mu\text{m}$  以下の微細パターンを高感度かつ高解像度で再現性よく形成できることが必要とされている。エキシマレーザー等の遠紫外線に適したレジストとしては、放射線の照射（以下、「露光」という。）により酸を生成する感放射線性酸発生剤を使用し、その酸の触媒作用によりレジストの感度を向上させた「化学増幅型レジスト」が提案されている。このような化学増幅型レジストとしては、例えば、特開昭59-45439号公報に、 $\text{t}$ -ブチル基あるいは $\text{t}$ -ブトキシカルボニ

ル基で保護された樹脂と感放射線性酸発生剤との組合せが、また特開昭60-52845号公報に、シリル基で保護された樹脂と感放射線性酸発生剤との組合せが、それぞれ開示されている。またその他にも、アセタール基含有樹脂と感放射線性酸発生剤とを含有するレジスト

（特開平2-25850号公報）等、化学増幅型レジストに関しては多くの報告がなされている。これらの化学増幅型レジストに使用される樹脂は、ポリヒドロキシシチレンの水酸基の一部あるいは全部を前記官能基で修飾した構造を有するものであり、露光により感放射線性酸発生剤から発生した酸の作用によって該官能基が分解し、樹脂中の修飾された水酸基が再生される現象による、露光前後でアルカリ現像液に対する樹脂の溶解性の変化を利用している。しかしながら、ポリヒドロキシシチレンのアルカリ現像液に対する溶解性が高すぎることがしばしば問題となり、例えば、解像度の不足やパターン形状の劣化を招くという欠点がある。また、前記化学増幅型レジストに使用される感放射線性酸発生剤としては、例えば、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート等のオニウム塩や、2,6-ジニトロベンジルのスルホン酸エステル、トリス（メタンスルホニルオキシ）ベンゼン、ビス（シクロヘキシルスルホニル）ジアゾメタン等が使用されている。しかしながら、これらの感放射線性酸発生剤では、種々の問題が指摘されている。例えば、オニウム塩は、一般にレジスト用溶剤に対する溶解性が低いため、レジストの調製時に細心の注意が必要とされ、品質管理に多大の労力を要するという問題があり、またパターン形成時に露光部の溶解残渣（スカム）が発生する場合もあり、さらにはレジストパターンの頭部の矩形性も不十分で、実用上満足できない。また2,6-ジニトロベンジルのスルホン酸エステル、トリス（メタンスルホニルオキシ）ベンゼンやビス（シクロヘキシルスルホニル）ジアゾメタンは、レジスト用溶剤に対する溶解性は良好であるが、感度が低く、化学増幅型レジストの感光剤として適当ではない。ところで、レジストの感度としては、パターン形成に必要な露光量が10~100  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  の範囲が好ましく、さらに好ましくは15~70  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  の範囲である。パターン形成に必要な露光量が多すぎると、デバイスの生産性が低下し、また逆に少なすぎても、露光量のコントロールが困難となり、レジストパターンの線幅のコントロールも困難となる。このような状況から、優れたレジスト性能（高解像度、良好なパターン形状、良好な感度等）をもたらさうのみならず、レジスト用溶剤

に対する溶解性に優れた感放射線性酸発生剤の開発も強く望まれている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、各種のレジスト用溶剤を使用でき、特に感度が極めて優れ、かつ解像度、パターン形状、スカム等にも優れた化学増幅型ポジ型レジストとして有用な感放射線性樹脂組成物を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明によると、前記課題は、

(A) 下記式(1)で表される共重合体と、(B) 下記式(2)、式(3)、式(4)または式(5)で表される感放射線性酸発生剤の少なくとも1種とを含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物、によって達成される。

【0005】

【化1】

【0006】【式(1)において、 $R^1$ 、 $R^2$  および  $R^3$  は相互に独立に水素原子またはメチル基を示し、 $R^4$  は炭素数1~6のアルキル基またはフェニル基を示し、 $R^5$  は炭素数1~10のアルキル基もしくは炭素数6~10のアリール基を示すか、または $R^4$  と $R^5$  とが結合して5~7員環の環状構造を形成しており、Yは炭素数6~20のアリール基または $-C(=O)OZ$ 基(但し、Zは炭素数1~10のアルキル基、炭素数6~10のアリール基または炭素数7~10のアラルキル基を示す。)を示し、a、bおよびcは各繰返し単位の存在比率を示し、 $a>0$ 、 $b>0$ 、 $c>0$ で、 $a+b+c=1$ である。]

【0007】

【化2】

【0008】【式(2)において、 $R^6$  は炭素数1~6のアルキル基またはフェニル基を示し、3個の $R^6$  は相互に同一でも異なってもよく、 $R^7$  は炭素数1~10のアルキル基、炭素数1~10のパーフルオロアルキル基、炭素数6~10のアリール基、炭素数7~10のアラルキル基または炭素数4~12の脂環式骨格を有する基を示す。]

【0009】

【化3】

【0010】【式(3)において、 $R^7$  は炭素数1~10のアルキル基、炭素数1~10のパーフルオロアルキル基、炭素数6~10のアリール基、炭素数7~10のアラルキル基または炭素数4~12の脂環式骨格を有する基を示し、 $R^8$  および $R^9$  は相互に独立に水酸基または炭素数1~6のアルコキシ基を示し、 $R^{10}$  および $R^{11}$  は相互に独立に水素原子または炭素数1~4のアルキル基を示し、dは0~4の整数、eは0~3の整数、fは4~7の整数であり、複数存在する $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$

あるいは $R^{11}$  はそれぞれ相互に同一でも異なってもよい。]

【0011】

【化4】

【0012】【式(4)において、 $R^{12}$  および $R^{13}$  は相互に独立に炭素数1~10の1価の非環式炭化水素基、炭素数3~10のシクロアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基またはヘテロ原子を有する1価の他の有機基を示し、 $X^1$  および $X^2$  は相互に独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~10のアルキル基、炭素数6~10のアリール基または炭素数7~10のアラルキル基を示し、gは2~10の整数であり、複数存在する $X^1$  および $X^2$  はそれぞれ相互に同一でも異なってもよい。]

【0013】

【化5】

【0014】【式(5)において、 $R^1$  は炭素数1~10のアルキル基、炭素数1~10のパーフルオロアルキル基、炭素数6~10のアリール基、炭素数7~10のアラルキル基または炭素数4~12の脂環式骨格を有する基を示し、 $R^{14}$  および $R^{15}$  は相互に独立に炭素数1~6のアルキル基を示す。]

【0015】以下、本発明を詳細に説明する。

(A) 成分

本発明における(A)成分は、前記式(1)で表される共重合体(以下、「共重合体(A)」という。)からなる。共重合体(A)は、ランダム共重合体でもブロック共重合体でもよい。式(1)において、 $R^4$  の炭素数1~6のアルキル基は、直鎖状、分岐状または環状であることができ、その例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等を挙げることができる。 $R^4$  のアルキル基およびフェニル基としては、メチル基、エチル基、シクロヘキシル基が好ましい。

【0016】また、 $R^6$  の炭素数1~10のアルキル基は直鎖状、分岐状または環状であることができ、その例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基、n-デシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基等を挙げることができ、炭素数6~10のアリール基は非置換でも置換されていてもよく、その例としては、フェニル基、o-メチルフェニル基、m-メチルフェニル基、p-メチルフェニル基、p-エチルフェニル基、o-メトキシフェニル基、m-メトキシフェニル基、p-メトキシフェニル基、p-エトキシフェニル基、p-n-プロポキシフェニル基、p

-n-ブトキシフェニル基、p-*t*-ブトキシフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基等を挙げることができる。R<sup>1</sup> のアルキル基およびアリール基としては、エチル基、*t*-ブチル基、シクロヘキシル基、フェニル基が好ましい。また、R<sup>1</sup> とR<sup>2</sup> とが結合した5~7員環の環状構造としては、例えば、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロピラニル基等を挙げることができる。

【0017】また、Yの炭素数6~20のアリール基は非置換でも置換されていてもよく、その例としては、フェニル基、*o*-メチルフェニル基、*m*-メチルフェニル基、*p*-メチルフェニル基、*p*-エチルフェニル基、*o*-メトキシフェニル基、*m*-メトキシフェニル基、*p*-メトキシフェニル基、*p*-エトキシフェニル基、*p*-*n*-プロポキシフェニル基、*p*-*n*-ブトキシフェニル基、*p*-*t*-ブトキシフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントラニル基、9-アントラニル基、9-フェナントリル基等を挙げることができる。Yのアリール基としては、フェニル基、*p*-エチルフェニル基、1-ナフチル基が好ましい。また、Yの-C(=O)OZ基において、Zの炭素数1~10のアルキル基は、直鎖状、分岐状または環状であることができ、その例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、2-エチルヘキシル基、*n*-デシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基等を挙げることができる。Zの炭素数6~10のアリール基は非置換でも置換されていてもよく、その例としては、フェニル基、*o*-メチルフェニル基、*m*-メチルフェニル基、*p*-メチルフェニル基、*p*-エチルフェニル基、*o*-メトキシフェニル基、*m*-メトキシフェニル基、*p*-メトキシフェニル基、*p*-エトキシフェニル基、*p*-*n*-プロポキシフェニル基、*p*-*n*-ブトキシフェニル基、*p*-*t*-ブトキシフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基等を挙げることができる。Zの炭素数7~10のアラルキル基は非置換でも置換されていてもよく、その例としては、ベンジル基、*p*-メチルベンジル基、*p*-エチルベンジル基、1-フェニルエチル基、1-(*p*-メチルフェニル)エチル基、2-フェニルエチル基、2-(*p*-メチルフェニル)エチル基、1-フェニルプロピル基、2-フェニルプロピル基、2-フェニル-2-プロピル基、3-フェニルプロピル基等を挙げることができる。Zのアルキル基、アリール基およびアラルキル基としては、*t*-ブチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基、1-フェニルエチル基が好ましい。式(1)において、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> およびYはそれぞれ1種以上存在することができる。

【0018】また、式(1)におけるaは、好ましくは0.1~0.8、さらに好ましくは0.2~0.7、特

に好ましくは0.3~0.7であり、bは、好ましくは0.03~0.5、さらに好ましくは0.05~0.4、特に好ましくは0.1~0.3であり、cは、好ましくは0.05~0.6、さらに好ましくは0.1~0.5、特に好ましくは0.1~0.4である。この場合、aが0.1未満では、組成物の基板への密着性が低下する傾向があり、0.8を超えると、組成物の現像時の膜減り量が多くなる傾向がある。また、bが0.03未満では、レジストとしての解像度の向上効果が低下する傾向があり、0.5を超えると、組成物の基板への密着性が低下する傾向がある。また、cが0.05未満では、レジストとしての解像度の向上効果およびパターン形状の改良効果が低下する傾向があり、0.6を超えると、レジストとしての感度が低下する傾向がある。

【0019】共重合体(A)は、例えば、下記①~③の方法により製造することができる。

① *p*-ヒドロキシスチレンおよび*p*-イソプロペニルフェノールの少なくとも1種と、スチレンおよび $\alpha$ -メチルスチレンの少なくとも1種と、1-アルコキシアルキルスチレンおよび1-アルコキシアルキル- $\alpha$ -メチルスチレンの少なくとも1種とを、共重合する方法。

② *p*-ヒドロキシスチレンおよび*p*-イソプロペニルフェノールの少なくとも1種と、スチレンおよび $\alpha$ -メチルスチレンの少なくとも1種との共重合体中の該フェノール性水酸基の一部を、例えば、エチルビニルエーテル、ビニルフェニルエーテル、2,3-ジヒドロピランの如き不飽和化合物に付加反応させる方法。

③ *p*-ヒドロキシスチレンおよび*p*-イソプロペニルフェノールの少なくとも1種と、スチレンおよび $\alpha$ -メチルスチレンの少なくとも1種との共重合体中の該フェノール性水酸基の一部を、例えば、式C1-CH(R<sup>1</sup>)OR<sup>2</sup> (但し、R<sup>1</sup> およびR<sup>2</sup> は式(1)におけるそれぞれR<sup>1</sup> およびR<sup>2</sup> と同義である。)で表される化合物を用いてエーテル化する方法。前記②および③の方法に使用されるフェノール性水酸基含有共重合体は、例えば、

④ *p*-ヒドロキシスチレンおよび*p*-イソプロペニルフェノールの少なくとも1種と、スチレンおよび $\alpha$ -メチルスチレンの少なくとも1種とを共重合する方法、

⑤ フェノール性水酸基を適当な保護基で保護した*p*-ヒドロキシスチレンおよびフェノール性水酸基を適当な保護基で保護した*p*-イソプロペニルフェノールの少なくとも1種と、スチレンおよび $\alpha$ -メチルスチレンの少なくとも1種とを共重合したのち、該保護基を離脱させて水酸基を再生する方法

等により合成することができる。共重合体(A)のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(以下、「GPC」という。)によるポリスチレン換算重量平均分子量(以下、「Mw」という。)は、通常、1,000~100,000、好ましくは3,000~40,000、

さらに好ましくは5,000~30,000である。この場合、Mwが1,000未満では、レジストとしての解像度や耐熱性が低下する傾向があり、また100,000を超えると、レジストとしての感度が低下する傾向がある。

#### 【0020】(B)成分

本発明における(B)成分は、前記式(2)、式

(3)、式(4)または式(5)で表される化合物の少なくとも1種からなり、露光により化学変化を生じて、酸を発生する感放射線性酸発生剤(以下、「酸発生剤(B)」という。)である。まず、式(2)で表される酸発生剤(B)(以下、「酸発生剤(B1)」とい

う。)において、R<sup>6</sup>の炭素数1~6のアルキル基は、直鎖状、分岐状または環状であることができ、その例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等を挙げることができる。R<sup>6</sup>のアルキル基およびフェニル基としては、メチル基、エチル基が好ましい。

【0021】また、R<sup>7</sup>の炭素数1~10のアルキル基は直鎖状または分岐状であることができ、その例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基、n-デシル基等を挙げることができる。炭素数1~10のパーフルオロアルキル基は直鎖状、分岐状または環状であることができ、その例としては、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、パーフルオロ-n-プロピル基、パーフルオロ-i-プロピル基、パーフルオロ-n-ブチル基、パーフルオロ-i-ブチル基、パーフルオロ-sec-ブチル基、パーフルオロ-t-ブチル基、パーフルオロ-n-ペンチル基、パーフルオロ-ネオペンチル基、パーフルオロ-n-ヘキシル基、パーフルオロ-n-オクチル基、パーフルオロ-2-エチルヘキシル基、パーフルオロ-n-デシル基、パーフルオロシクロペンチル基、パーフルオロシクロヘキシル基、パーフルオロシクロオクチル基等を挙げることができる。炭素数6~10のアリール基は非置換でも置換されていてもよく、その例としては、フェニル基、o-メチルフェニル基、m-メチルフェニル基、p-メチルフェニル基、p-エチルフェニル基、o-メトキシフェニル基、m-メトキシフェニル基、p-メトキシフェニル基、p-エトキシフェニル基、p-n-プロポキシフェニル基、p-n-ブトキシフェニル基、p-t-ブトキシフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基等を挙げることができる。炭素数7~10のアラルキル基は非置換でも置換されていてもよく、その例としては、ベンジル基、p-メチルベンジル基、p-エチルベンジル基、1

ーフェニルエチル基、1-(p-メチルフェニル)エチル基、2-フェニルエチル基、2-(p-メチルフェニル)エチル基、1-フェニルプロピル基、2-フェニルプロピル基、2-フェニル-2-プロピル基、3-フェニルプロピル基等を挙げることができる。炭素数4~12の脂環式骨格を有する基の例としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基、ノルボルニル基、カンファニル基等を挙げることができる。R<sup>7</sup>のアルキル基、パーフルオロアルキル基、アリール基、アラルキル基および炭素数4~12の脂環式骨格を有する基としては、n-ブチル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基、シクロヘキシル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、パーフルオロ-n-プロピル基、パーフルオロ-n-ブチル基、フェニル基、p-メチルフェニル基、カンファニル基が好ましい。

【0022】次に、式(3)で表される酸発生剤(B)(以下、「酸発生剤(B2)」という。)において、R<sup>7</sup>の炭素数1~10のアルキル基、炭素数1~10のパーフルオロアルキル基、炭素数6~10のアリール基、炭素数7~10のアラルキル基および炭素数4~12の脂環式骨格を有する基としては、例えば、前記酸発生剤(1)のR<sup>7</sup>について例示した基と同様のものを挙げることができる。R<sup>7</sup>のアルキル基、パーフルオロアルキル基、アリール基、アラルキル基および炭素数4~12の脂環式骨格を有する基としては、n-ブチル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基、シクロヘキシル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、パーフルオロ-n-プロピル基、パーフルオロ-n-ブチル基、フェニル基、p-メチルフェニル基、カンファニル基が好ましい。また、R<sup>8</sup>およびR<sup>9</sup>の炭素数1~6のアルコキシ基は、直鎖状、分岐状または環状であることができ、その例としては、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、i-プロポキシ基、n-ブトキシ基、i-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、t-ブトキシ基、n-ペンチルオキシ基、n-ヘキシルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等を挙げることができる。R<sup>8</sup>およびR<sup>9</sup>の水酸基およびアルコキシ基としては、水酸基、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、n-ブトキシ基、t-ブトキシ基が好ましい。また、R<sup>10</sup>およびR<sup>11</sup>の炭素数1~4のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基を挙げることができる。R<sup>10</sup>およびR<sup>11</sup>の水素原子およびアルキル基としては、水素原子、メチル基、エチル基が好ましい。

【0023】次に、式(4)で表される酸発生剤(B)(以下、「酸発生剤(B3)」という。)において、R<sup>12</sup>およびR<sup>13</sup>の炭素数1~10の1価の非環式炭化水素基としては、例えば、アルキル基、アルケニル基、アルカジエニル基等を挙げることができる。前記炭素数1~



10の1価の非環式炭化水素基のうち、アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基等を挙げることができ、アルケニル基としては、例えば、 $\text{CH}_2=\text{CH}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 等を挙げることができ、アルカジエニル基としては、例えば、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CHCH}_2-$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2-$ 等を挙げることができる。また、 $\text{R}^{13}$ および $\text{R}^{14}$ の炭素数3~10のシクロアルキル基としては、例えば、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等を挙げることができる。また、 $\text{R}^{13}$ および $\text{R}^{14}$ の炭素数6~20のアリール基は非置換でも置換されていてもよく、その例としては、フェニル基、*p*-メチルフェニル基、*p*-*t*-ブチルフェニル基、*p*-フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントリル基、9-アントリル基、9-フェナントリル基等を挙げることができる。また、 $\text{R}^{13}$ および $\text{R}^{14}$ の炭素数7~20のアラルキル基は非置換でも置換されていてもよく、その例としては、ベンジル基、*p*-メチルベンジル基、*p*-エチルベンジル基、ジフェニルメチル基、3,5-ジフェニルベンジル基、1-フェニルエチル基、1-(*p*-メチルフェニル)エチル基、2-フェニルエチル基、2-(*p*-メチルフェニル)エチル基、1-フェニルプロピル基、2-フェニルプロピル基、2-フェニル-2-プロピル基、3-フェニルプロピル基、1-ナフチルメチル基、2-ナフチルメチル基、1-アントラニルメチル基、9-アントラニルメチル基等を挙げることができる。また、 $\text{R}^{13}$ および $\text{R}^{14}$ のヘテロ原子を有する炭素数1~10の1価の他の有機基としては、例えば、カンファニル基、シアノ基、ジメチルアミノカルボニル基、4-プロモベンゾイル基、2-ピリジニル基、4-ピリジニル基等を挙げることができる。 $\text{R}^{13}$ および $\text{R}^{14}$ の1価の非環式炭化水素基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基および1価の他の有機基としては、メチル基、エチル基、*t*-ブチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、*p*-メチルフェニル基、*p*-*t*-ブチルフェニル基、1-ナフチル基、ベンジル基が好ましい。

【0024】また、 $\text{X}^1$ および $\text{X}^2$ のハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等を挙げることができる。また、 $\text{X}^1$ および $\text{X}^2$ の炭素数1~10のアルキル基は直鎖状、分岐状または環状であることができ、その例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、

*n*-ペンチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、2-エチルヘキシル基、*n*-デシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基等を挙げることができ、炭素数6~10のアリール基は非置換でも置換されていてもよく、その例としては、フェニル基、*o*-メチルフェニル基、*m*-メチルフェニル基、*p*-メチルフェニル基、*p*-エチルフェニル基、*o*-メトキシフェニル基、*m*-メトキシフェニル基、*p*-メトキシフェニル基、*p*-エトキシフェニル基、*p*-*n*-プロボキシフェニル基、*p*-*n*-ブトキシフェニル基、*p*-*t*-ブトキシフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基等を挙げることができ、炭素数7~10のアラルキル基は非置換でも置換されていてもよく、その例としては、ベンジル基、*p*-メチルベンジル基、*p*-エチルベンジル基、1-フェニルエチル基、1-(*p*-メチルフェニル)エチル基、2-フェニルエチル基、2-(*p*-メチルフェニル)エチル基、1-フェニルプロピル基、2-フェニルプロピル基、2-フェニル-2-プロピル基、3-フェニルプロピル基等を挙げることができる。 $\text{X}^1$ および $\text{X}^2$ の水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基およびアラルキル基としては、水素原子、ふっ素原子、塩素原子、メチル基、エチル基、フェニル基、ベンジル基が好ましい。また、酸発生剤(B3)における $g$ としては、3~6の整数が好ましい。

【0025】次に、式(5)で表される酸発生剤(B)(以下、「酸発生剤(B4)」という。)において、 $\text{R}^7$ の炭素数1~10のアルキル基、炭素数1~10のパーフルオロアルキル基、炭素数6~10のアリール基、炭素数7~10のアラルキル基および炭素数4~12の脂環式骨格を有する基としては、例えば、前記酸発生剤(1)の $\text{R}^7$ について例示した基と同様のものを挙げることができる。 $\text{R}^7$ のアルキル基、パーフルオロアルキル基、アリール基、アラルキル基および炭素数4~12の脂環式骨格を有する基としては、*n*-ブチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、シクロヘキシル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、パーフルオロ-*n*-プロピル基、パーフルオロ-*n*-ブチル基、フェニル基、*p*-メチルフェニル基、カンファニル基が好ましい。また、 $\text{R}^{14}$ および $\text{R}^{15}$ の炭素数1~6のアルキル基は直鎖状、分岐状または環状であることができ、その例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等を挙げることができる。 $\text{R}^{14}$ および $\text{R}^{15}$ の炭素数1~10のアルキル基としては、メチル基、エチル基、*t*-ブチル基が好ましい。

【0026】本発明における酸発生剤(B)の使用量は、共重合体(A)100重量部当たり、通常、0.1



～30重量部、好ましくは0.5～20重量部、さらに好ましくは1～15重量部である。この場合、酸発生剤(B)の使用量が0.1重量部未満では、感度が低下する傾向があり、また30重量部を超えると、パターン形状が劣化する傾向がある。

#### 【0027】酸拡散制御剤

本発明においては、露光により酸発生剤(B)から生じた酸のレジスト被膜中における拡散現象を制御し、未露光領域での好ましくない化学反応を抑制する作用等を有する酸拡散制御剤を添加することが好ましい。このような酸拡散制御剤を使用することにより、レジストとしての解像度がさらに向上するとともに、レジストパターンの経時変化を抑えることができ、プロセス安定性に極めて優れた組成物を得ることができる。酸拡散制御剤としては、前記作用を有する限り特に限定されるものではないが、露光やベークにより塩基性が変化しない含窒素有機化合物が好ましい。このような含窒素有機化合物としては、例えば、下記式(6)



〔式(6)において、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ および $R^{18}$ は相互に独立に水素原子、アルキル基、アリール基またはアラルキル基を示す。〕で表される化合物(以下、「含窒素化合物(I)」という。)、同一分子内に窒素原子を2個有するジアミノ化合物(以下、「含窒素化合物(II)」という。)、窒素原子を3個以上有する重合体(以下、「含窒素化合物(III)」という。)、アミド基含有化合物、ウレア化合物、含窒素複素環化合物等を挙げることができる。

【0028】含窒素化合物(I)としては、例えば、 $n$ -ヘキシルアミン、 $n$ -ヘプチルアミン、 $n$ -オクチルアミン、 $n$ -ノニルアミン、 $n$ -デシルアミン等のモノアルキルアミン類；ジ- $n$ -ブチルアミン、ジ- $n$ -ペンチルアミン、ジ- $n$ -ヘキシルアミン、ジ- $n$ -ヘプチルアミン、ジ- $n$ -オクチルアミン、ジ- $n$ -ノニルアミン、ジ- $n$ -デシルアミン等のジアルキルアミン類；トリ- $n$ -プロピルアミン、トリ- $n$ -ブチルアミン、トリ- $n$ -ペンチルアミン、トリ- $n$ -ヘキシルアミン、トリ- $n$ -ヘプチルアミン、トリ- $n$ -オクチルアミン、トリ- $n$ -ノニルアミン、トリ- $n$ -デシルアミン等のトリアルキルアミン類；アニリン、 $N$ -メチルアニリン、 $N$ 、 $N$ -ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、4-ニトロアニリン、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン、ナフチルアミン等の芳香族アミン類を挙げることができる。含窒素化合物(II)としては、例えば、エチレンジアミン、 $N$ 、 $N$ 、 $N'$ 、 $N'$ -テトラメチルエチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、4，4'-ジアミノジフェニルメタン、4，4'-ジアミノジフェニルエーテル、4，4'-ジアミノベンゾフェノン、4，4'-ジアミノジフェニルアミ

ン、2，2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2-(3-アミノフェニル)-2-(4-アミノフェニル)プロパン、2-(4-アミノフェニル)-2-(3-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(4-アミノフェニル)-2-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1，4-ビス[1-(4-アミノフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン、1，3-ビス[1-(4-アミノフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン等を挙げることができる。含窒素化合物(III)としては、例えば、ポリエチレンイミン、ポリアリルアミン、ジメチルアミノエチルアクリルアミドの重合体等を挙げることができる。前記アミド基含有化合物としては、例えばホルムアミド、 $N$ -メチルホルムアミド、 $N$ 、 $N$ -ジメチルホルムアミド、アセトアミド、 $N$ -メチルアセトアミド、 $N$ 、 $N$ -ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド、ピロリドン、 $N$ -メチルピロリドン等を挙げることができる。前記ウレア化合物としては、例えば、尿素、メチルウレア、1，1-ジメチルウレア、1，3-ジメチルウレア、1，1，3，3-テトラメチルウレア、1，3-ジフェニルウレア、トリブチルチオウレア等を挙げることができる。前記含窒素複素環化合物としては、例えば、イミダゾール、ベンズイミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール等のイミダゾール類；ピリジン、2-メチルピリジン、4-メチルピリジン、2-エチルピリジン、4-エチルピリジン、2-フェニルピリジン、4-フェニルピリジン、 $N$ -メチル-4-フェニルピリジン、ニコチン、ニコチン酸、ニコチン酸アミド、キノリン、8-オキシキノリン、アクリジン等のピリジン類のほか、ピラジン、ピラゾール、ピリダジン、キノザリン、プリン、ピロリジン、ピペリジン、モルホリン、4-メチルモルホリン、ピペラジン、1，4-ジメチルピペラジン、1，4-ジアザビスクロ[2.2.2]オクタン等を挙げることができる。これらの含窒素有機化合物のうち、含窒素化合物(I)、含窒素複素環化合物等が好ましい。また、含窒素化合物(I)の中では、トリアルキルアミン類が特に好ましく、含窒素複素環化合物の中では、ピリジン類が特に好ましい。

【0029】本発明において、酸拡散制御剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。酸拡散制御剤の使用量は、共重合体(A)100重量部当たり、通常、5重量部以下、好ましくは0.001～3重量部、さらに好ましくは0.005～2重量部である。この場合、酸拡散制御剤の使用量が5重量部を超えると、レジストとしての感度や現像性が低下する傾向がある。なお、酸拡散制御剤の使用量が0.001未満では、レジストとしての解像度、プロセス安定性等の改善効果が不十分となる場合がある。

#### 【0030】アルカリ可溶性樹脂

本発明においては、必要に応じて、共重合体(A)以外

のアルカリ可溶性樹脂を添加することができる。このアルカリ可溶性樹脂は、アルカリ水溶液に対して親和性を示す官能基、例えば、フェノール性水酸基、カルボキシ基等の酸性官能基を1種以上有する、アルカリ現像液に可溶な樹脂である。このようなアルカリ可溶性樹脂を使用することにより、本発明の感放射線性樹脂組成物から形成されたレジスト被膜のアルカリ現像液への溶解速度の制御が容易となる結果、現像性をさらに向上させることができる。アルカリ可溶性樹脂は、アルカリ現像液に可溶である限り特に限定されるものではないが、好ましいアルカリ可溶性樹脂としては、例えば、ヒドロキシスチレン類、イソプロペニルフェノール類、ビニル安息香酸類、カルボキシメチルスチレン類、カルボキシメトキシスチレン類、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸、けい皮酸等の酸性官能基を有する単量体の重合性二重結合が開裂した繰返し単位を少なくとも1種含有する付加重合系樹脂等を挙げることができる。前記付加重合系樹脂からなるアルカリ可溶性樹脂は、前記酸性官能基を有する単量体の重合性二重結合が開裂した繰返し単位のみから構成されていてもよいが、生成した樹脂がアルカリ可溶性である限りでは、さらに他の繰返し単位を1種以上含有することもできる。このような他の繰返し単位としては、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、無水マレイン酸、(メタ)アクリロニトリル、クロトンニトリル、マレインニトリル、フマロニトリル、メサコンニトリル、シトラコンニトリル、イタコンニトリル、(メタ)アクリルアミド、クロトンアミド、マレインアミド、フマルアミド、メサコンアミド、シトラコンアミド、イタコンアミド、ビニルアニリン、ビニルピリジン、ビニル $\epsilon$ -カプロラクタム、ビニルピロリドン、ビニルイミダゾール等の単量体の重合性二重結合が開裂した繰返し単位を挙げることができる。前記付加重合系樹脂のうち、レジスト被膜としたときの放射線の透過性が高く、またドライエッチング耐性にも優れるという観点から、特にポリ(ヒドロキシスチレン)類およびイソプロペニルフェノール共重合体類が好ましい。これらのアルカリ可溶性樹脂は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。アルカリ可溶性樹脂のMwは、通常、1,000~150,000、好ましくは3,000~100,000である。アルカリ可溶性樹脂の使用量は、共重合体(A)100重量部当たり、通常、200重量部以下である。

#### 【0031】各種添加剤

さらに、本発明においては、必要に応じて、界面活性剤、増感剤等の各種添加剤を添加することもできる。前記界面活性剤は、組成物の塗布性やストリーション、レジストとしての現像性等を改良する作用を示す。このような界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエ

ーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレートのほか、以下商品名で、エフトップEF301、EF303、EF352(トーケムプロダクツ社製)、メガファックF171、F173(大日本インキ化学工業(株)製)、フロラードFC430、FC431(住友スリーエム(株)製)、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC-101、SC-102、SC-103、SC-104、SC-105、SC-106(旭硝子(株)製)、KP341(信越化学工業(株)製)、ポリフローNo.75、No.95(共栄社油脂化学工業(株)製)等を挙げることができる。これらの界面活性剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。界面活性剤の使用量は、共重合体(A)100重量部当たり、通常、2重量部以下である。また、前記増感剤は、放射線のエネルギーを吸収して、そのエネルギーを酸発生剤(B)に伝達することにより、露光による酸の生成量を増加する作用を示し、レジストとしての見掛けの感度を向上させる効果を有する。好ましい増感剤としては、例えば、ベンゾフェノン類、ローズベンガル類、アントラセン類等を挙げることができる。これらの増感剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。増感剤の添加量は、共重合体(A)100重量部当たり、通常、30重量部以下である。さらに、本発明の感放射線性樹脂組成物は、染料および/または顔料を配合することにより、露光部の潜像を可視化させて、露光時のハレーションの影響を緩和でき、接着助剤を配合することにより、基板との接着性をさらに改善することができる。また、他の添加剤として、4-ヒドロキシ-4'-メチルカルコン等のハレーション防止剤、形状改良剤、保存安定化剤、消泡剤等を添加することもできる。

#### 【0032】溶剤

本発明の感放射線性樹脂組成物は、その使用に際して、全固形分の濃度が、例えば3~50重量%、好ましくは10~40重量%となるように、溶剤に均一に溶解したのち、例えば孔径0.2 $\mu$ m程度のフィルターでろ過することによって、組成物溶液として調製される。前記組成物溶液の調製に使用される溶剤としては、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノ-n-プロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテルアセテート等のエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、プロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテル等のプロピレングリコ

ールモノアルキルエーテル類；プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジ-*n*-プロピルエーテル、プロピレングリコールジ-*n*-ブチルエーテル等のプロピレングリコールアルキルエーテル類；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-*n*-プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-*n*-ブチエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸*n*-プロピル、乳酸*i*-プロピル等の乳酸エステル類；ギ酸*n*-アミル、ギ酸*i*-アミル、酢酸エチル、酢酸*n*-プロピル、酢酸*i*-プロピル、酢酸*n*-ブチル、酢酸*i*-ブチル、酢酸*n*-アミル、酢酸*i*-アミル、プロピオン酸*n*-プロピル、プロピオン酸*i*-プロピル、プロピオン酸*n*-ブチル、プロピオン酸*i*-ブチル等の脂肪族カルボン酸エステル類；ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチル酪酸メチル、メトキシ酢酸エチル、エトキシ酢酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルプロピオネート、3-メチル-3-メトキシブチルブチレート、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル等の他のエステル類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；メチルエチルケトン、メチル*n*-プロピルケトン、メチル*n*-ブチルケトン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、シクロヘキサノン等のケトン類；*N*-メチルホルムアミド、*N*, *N*-ジメチルホルムアミド、*N*-メチルアセトアミド、*N*, *N*-ジメチルアセトアミド、*N*-メチルピロリドン等のアミド類； $\gamma$ -ブチロラクトン等のラクトン類等を挙げることができる。これらの溶剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用される。

#### 【0033】レジストパターンの形成方法

本発明の感放射線性樹脂組成物からレジストパターンを形成する際には、前記のようにして調製された組成物溶液を、回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の適宜の塗布手段によって、例えば、シリコンウエハー、アルミニウムで被覆されたウエハー等の基板上に塗布することにより、レジスト被膜を形成し、場合により予め加熱処理（以下、「プレバーク」という。）を行ったのち、所定のマスクパターンを介して露光する。その際に使用される放射線としては、酸発生剤（B）の種類に応じて、例えば、*i*線（波長365nm）等の紫外線、ArFエキシマレーザ（波長193nm）やKrFエキシマレーザ（波長248nm）等の遠紫外線、シンクロトロン

放射線等のX線、電子線等の荷電粒子線等を適宜選択して使用されるが、特に好ましくはKrFエキシマレーザである。また、露光量等の露光条件は、組成物の配合組成、各添加剤の種類等に応じて、適宜選定される。本発明においては、レジスト被膜の見掛けの感度を向上させるために、露光後に加熱処理（以下、「露光後バーク」という。）を行うことが好ましい。その加熱条件は、組成物の配合組成、各添加剤の種類等により変わるが、通常、30～200℃、好ましくは40～150℃である。次いで、露光されたレジスト被膜をアルカリ現像液で現像することにより、所定のレジストパターンを形成する。このアルカリ現像の処理条件は、通常、10～50℃で30～200秒である。前記アルカリ現像液としては、例えば、アルカリ金属水酸化物；アンモニア水；モノ-、ジ-あるいはトリ-アルキルアミン類；モノ-、ジ-あるいはトリ-アルカノールアミン類；複素環式アミン類；テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド類や、コリン、1, 8-ジアザビシクロ-[5, 4, 0]-7-ウンデセン、1, 5-ジアザビシクロ-[4, 3, 0]-5-ノネン等のアルカリ性化合物の少なくとも1種を、通常、1～10重量%、好ましくは1～5重量%の濃度となるように溶解したアルカリ性水溶液が使用される。また、前記アルカリ性水溶液からなる現像液には、例えばメタノール、エタノール等の水溶性有機溶剤や界面活性剤を適量添加することもできる。このようにアルカリ性水溶液からなる現像液を使用する場合には、一般に、現像後水洗する。なお、レジストパターンを形成する際には、環境雰囲気中に含まれる塩基性不純物等の影響を防止するため、レジスト被膜上に保護膜を設けることもできる。

#### 【0034】

【発明の実施の形態】以下、実施例を挙げて、本発明の実施の形態をさらに具体的に説明する。但し、本発明は、これらの実施例に何ら制約されるものではない。ここで、MwとGPCによるポリスチレン換算重量平均分子量（以下、「Mn」という。）の測定および各レジストの評価は、下記の要領で実施した。

#### MwおよびMn

東ソー（株）製GPCカラム（G2000H<sub>8</sub> 2本、G3000H<sub>8</sub> 1本、G4000H<sub>8</sub> 1本）を用い、流量1.0ミリリットル/分、溶出溶媒テトラヒドロフラン、カラム温度40℃の分析条件で、単分散ポリスチレンを標準とするGPCにより測定した。

#### 感度

レジストパターンを形成したとき、線幅0.26μmのライン・アンド・スペースパターン（1L1S）を1対1の線幅に形成する露光量を最適露光量とし、この最適露光量により感度を評価した。

#### 解像度

最適露光量で露光したときに解像されるライン・アンド

・スペースパターン(1L1S)の最小寸法( $\mu\text{m}$ )を解像度とした。

#### パターン形状

線幅0.26 $\mu\text{m}$ のライン・アンド・スペースパターン(1L1S)において、パターン断面を走査型電子顕微鏡を用いて測定し、パターン断面の上部の線幅を $L_a$ 、下部の線幅を $L_b$ としたとき、 $0.9 < L_a/L_b < 1.1$ の場合を、パターン形状が“良好”とし、 $0.9 \geq L_a/L_b$ の場合を、パターン形状が“ラウンドトップ”とし、 $L_a/L_b \geq 1.1$ の場合を、パターン形状が“T-型”として評価した。

【0035】

#### 【実施例】

##### 合成例1

(1) p-tert-ブトキシスチレン1408g(8モル)およびスチレン208g(2モル)を、プロピレングリコールモノメチルエーテル2000gに溶解したのち、アゾビスイソブチロニトリル20gを加えて、75℃で8時間重合した。次いで、反応溶液をプロピレングリコールモノメチルエーテル7000gで希釈したのち、10重量%硫酸水溶液500gを加え、90℃で5時間反応させて、ポリマー中のtert-ブトキシ基を水酸基に変換した。次いで、反応溶液を激しく攪拌した大量の水に加えて、生成した粉末状の共重合体をろ過し、水洗したのち、50℃の真空乾燥器内で一夜乾燥した。得られた共重合体をGPCにより測定したところ、 $M_w=16,000$ 、 $M_w/M_n=1.53$ であった。また、この共重合体の $^{13}\text{C}$ -NMRを測定したところ、p-ヒドロキシスチレン：スチレン=80：20(モル比)の共重合体であった。この共重合体を、共重合体( $\alpha$ )とする。

(2) 共重合体( $\alpha$ )117gを、乾燥プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート480gに溶解したのち、p-トルエンスルホン酸ピリジニウム塩1.8gを加えて攪拌した。次いで、この溶液を室温に保ったまま、エチルビニルエーテル17.3gを滴下し、8時間攪拌したのち、反応溶液を0.1重量%アンモニア水溶液5リットルに、激しく攪拌しつつ滴下した。次いで、生成した粉末状の共重合体をろ過し、水洗したのち、30℃の真空乾燥器内で一夜乾燥した。得られた共重合体をGPCにより測定したところ、 $M_w=18,500$ 、 $M_w/M_n=1.51$ であった。また、この共重合体の $^{13}\text{C}$ -NMRを測定したところ、共重合体( $\alpha$ )中のフェノール性水酸基の26%が1-エトキシエチル基で化学修飾されたものであった。この共重合体を、共重合体(A-イ)とする。

#### 【0036】合成例2

合成例1の(1)で得た共重合体( $\alpha$ )117gを、乾燥プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート480gに溶解したのち、p-トルエンスルホン酸ピリ

ジニウム塩1.8gを加えて攪拌した。次いで、この溶液を室温に保ったまま、2,3-ジヒドロピラン23.5gを滴下し、8時間攪拌したのち、反応溶液を0.1重量%アンモニア水溶液5リットルに、激しく攪拌しつつ滴下した。次いで、生成した粉末状の共重合体をろ過し、水洗したのち、30℃の真空乾燥器内で一夜乾燥した。得られた共重合体をGPCにより測定したところ、 $M_w=19,000$ 、 $M_w/M_n=1.55$ であった。また、この共重合体の $^{13}\text{C}$ -NMRを測定したところ、共重合体( $\alpha$ )中のフェノール性水酸基の25%が2-テトラヒドロピラニル基で化学修飾されたものであった。この共重合体を、共重合体(A-ロ)とする。

#### 【0037】合成例3

(1) p-アセトキシスチレン1297.5g(8モル)およびベンジルアクリレート324.4g(2モル)を、プロピレングリコールモノメチルエーテル2000gに溶解したのち、アゾビスイソブチロニトリル20gを加えて、75℃で8時間重合した。次いで、反応溶液をプロピレングリコールモノメチルエーテル7000gで希釈したのち、10重量%トリエチルアミン水溶液500gを加え、90℃で5時間反応させて、共重合体中のアセトキシ基を水酸基に変換した。次いで、反応溶液を激しく攪拌した大量の水に加えて、生成した粉末状の共重合体をろ過し、水洗したのち、50℃の真空乾燥器内で一夜乾燥した。得られた共重合体をGPCにより測定したところ、 $M_w=21,000$ 、 $M_w/M_n=1.45$ であった。また、この共重合体の $^{13}\text{C}$ -NMRを測定したところ、p-ヒドロキシスチレン：ベンジルアクリレート=79：21(モル比)の共重合体であった。この共重合体を、共重合体( $\beta$ )とする。

(2) 共重合体( $\beta$ )129gを、乾燥プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート480gに溶解したのち、p-トルエンスルホン酸ピリジニウム塩1.8gを加えて攪拌した。次いで、この溶液を室温に保ったまま、エチルビニルエーテル17.3gを滴下し、8時間攪拌したのち、反応溶液を0.1重量%アンモニア水溶液5リットルに、激しく攪拌しつつ滴下した。次いで、生成した粉末状の共重合体をろ過し、水洗したのち、30℃の真空乾燥器内で一夜乾燥した。得られた共重合体をGPCにより測定したところ、 $M_w=23,500$ 、 $M_w/M_n=1.47$ であった。また、この共重合体の $^{13}\text{C}$ -NMRを測定したところ、共重合体( $\beta$ )中のフェノール性水酸基の22%が1-エトキシエチル基で化学修飾されたものであった。この共重合体を、共重合体(A-ハ)とする。

#### 【0038】比較合成例1

(1) p-tert-ブトキシスチレン176g(1モル)を、プロピレングリコールモノメチルエーテル200gに溶解したのち、アゾビスイソブチロニトリル2gを加えて、75℃で8時間重合した。次いで、反応溶液をブ

ロビレングリコールモノメチルエーテル700gで希釈したのち、10重量%硫酸水溶液50gを加え、90℃で5時間反応させて、重合体中の $\alpha$ -ブトキシ基を水酸基に変換した。次いで、反応溶液を激しく攪拌した大量の水に加えて、生成した粉末状の重合体をろ過し、水洗したのち、50℃の真空乾燥器内で一夜乾燥した。得られた重合体をGPCにより測定したところ、 $M_w=14,000$ 、 $M_w/M_n=1.48$ であった。また、この重合体の $^{13}\text{C}$ -NMRを測定したところ、ポリ(p-ヒドロキシスチレン)であった。この重合体を、重合体 10 ( $\gamma$ ) とする。

(2) 重合体 ( $\gamma$ ) 120gを、乾燥プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート480gに溶解したのち、p-トルエンスルホン酸ピリジニウム塩2.2gを加えて攪拌した。次いで、この溶液を室温に保ったまま、エチルビニルエーテル21.6gを滴下し、8時間攪拌したのち、反応溶液を0.1重量%アンモニア水溶液5リットルに、激しく攪拌しつつ滴下した。次いで、生成した粉末状の重合体をろ過し、水洗したのち、30℃の真空乾燥器内で一夜乾燥した。得られた重合体 20 をGPCにより測定したところ、 $M_w=16,600$ 、 $M_w/M_n=1.50$ であった。また、この重合体の $^{13}\text{C}$ -NMRを測定したところ、重合体 ( $\gamma$ ) 中のフェノール性水酸基の28%が1-エトキシエチル基で化学修飾されたものであった。この重合体を、重合体 (a) とする。

#### 【0039】実施例1

合成例1で得た共重合体 (A-イ)、酸発生剤 (B) としてトリス (p-メトキシフェニル) スルフォニウムトリフルオロメタンスルフォネート、酸拡散制御剤として トリー-n-オクチルアミンを用い、表1 (但し、部は重量に基づく。) に示す割合で混合して均一溶液としたのち、孔径0.2 $\mu\text{m}$ のメンブレンフィルターでろ過して、組成物溶液を調製した。次いで、この組成物溶液を、シリコンウエハー上に回転塗布したのち、90℃で90秒間プレベークを行って、膜厚0.7 $\mu\text{m}$ のレジスト被膜を形成した。次いで、このレジスト被膜に、(株)ニコン製KrFエキシマレーザステッパー (商品名NSR-2005EX8A) を用いて露光したのち、110℃で90秒間露光後ベークを行った。次いで、2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用い、23℃で1分間、パドル現像したのち、純水で水洗し、乾燥して、レジストパターンを形成して、評価を行った。評価結果を、表2に示す。

#### 【0040】実施例2~7

表1に示す各成分を用いた以外は、実施例1と同様にし、組成物溶液の調製、レジストパターンの形成および評価を行った。評価結果を、表2に示す。

#### 【0041】比較例1~3

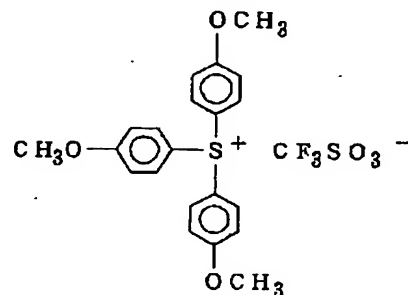
表1に示す各成分を用いた以外は、実施例1と同様にし 50

て、組成物溶液の調製、レジストパターンの形成および評価を行った。評価結果を、表2に示す。表1に示す酸発生剤と (B) 他の酸発生剤、酸拡散制御剤および溶剤は、次のとおりである。

#### 酸発生剤 (B)

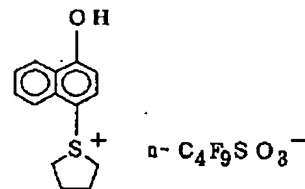
【0042】B-イ:

【化6】



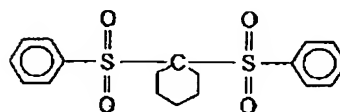
【0043】B-ロ:

【化7】



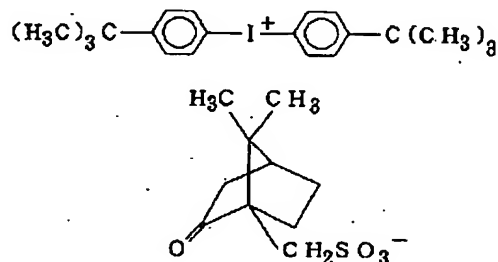
【0044】B-ハ:

【化8】



【0045】B-ニ:

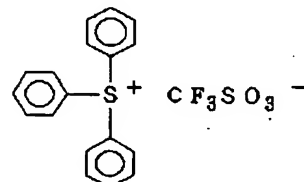
【化9】



【0046】他の酸発生剤

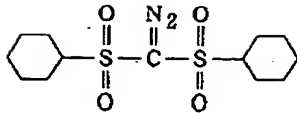
【0047】b-イ:

【化10】



【0048】b-ロ:

【化 1 1】



【0 0 4 9】酸拡散制御剤

C-1 : トリ-n-オクチルアミン

C-2 : 4-フェニルピリジン

溶剤

PGMEA : プロピレングリコールモノメチルエーテル  
アセテート

EL : 乳酸エチル

EEP : 1-エトキシ-2-プロピオン酸エチル

MAK : メチル n-アミルケトン

【0 0 5 0】

【表 1】

表 1

	共重合体 (部)	酸発生剤 (部)	酸拡散制御剤 (部)	溶剤 (部)
実施例 1	A-I (100)	B-I (2.5)	C-I (0.2)	PGMEA (500)
実施例 2	A-I (100)	B-ロ (1.5)	C-I (0.2)	PGMEA (500)
実施例 3	A-ロ (100)	B-ハ (4)	C-ロ (0.1)	EL (350) EEP (150)
実施例 4	A-I (100)	B-ニ (2)	C-ロ (0.1)	PGMEA (500)
実施例 5	A-ロ (100)	B-ニ (2)	C-ロ (0.1)	MAK (500)
実施例 6	A-ハ (100)	B-I (2.5)	C-I (0.2)	PGMEA (500)
実施例 7	A-I (100)	B-I (1) B-ハ (3)	C-I (0.2)	PGMEA (500)
比較例 1	a (100)	B-I (2.5)	C-ロ (0.1)	PGMEA (500)
比較例 2	A-I (100)	b-I (2)	C-I (0.2)	EL (350) EEP (150)
比較例 3	a (100)	b-ロ (2)	C-I (0.2)	PGMEA (500)

【0 0 5 1】

【表 2】

表 2

	感 度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	解像度 (μm)	パターン形状 (La/Lb)	スカム
実施例 1	2.2	0.20	1.04	無
実施例 2	2.3	0.20	0.99	無
実施例 3	2.3	0.20	1.02	無
実施例 4	2.7	0.20	1.04	無
実施例 5	1.9	0.20	1.02	無
実施例 6	2.1	0.20	1.00	無
実施例 7	2.5	0.20	0.98	無
比較例 1	1.6	0.22	0.82	無
比較例 2	2.4	0.20	0.79	有
比較例 3	6.7	0.24	0.85	無

【0 0 5 2】

【発明の効果】本発明の感放射線性樹脂組成物は、特定の樹脂と特定の感放射線性酸発生剤を用いることにより、各種のレジスト用溶剤を使用でき、特に感度が極めて優れ、かつ解像度、パターン形状、スカム等にも優れている。しかも、本発明の感放射線性樹脂組成物は、紫

外線、遠紫外線、X線、荷電粒子線の如き各種の放射線に対して有効に感応することができる。したがって、本発明の感放射線性樹脂組成物は、今後ますます微細化が進行すると予想される半導体デバイス製造用の化学増幅型ポジ型レジストとして極めて有用である。

フロントページの続き

(72)発明者 岩永 伸一郎  
東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合  
成ゴム株式会社内